

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008355111 **Image available**

WPI Acc No: 1990-242112/199032

XRAM Acc No: C90-104657

XRPX Acc No: N90-187807

**Negatively chargeable toner for electrophotography - contg. charge
controlling resin formed by copolymerising sulphonic gp. contg. acryl
amide monomer with polyvinyl monomer e.g. polystyrene etc.**

Patent Assignee: MINOLTA CAMERA KK (MIOC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2167565	A	19900627	JP 88115436	A	19880512	199032 B
JP 2623684	B2	19970625	JP 88115436	A	19880512	199730

Priority Applications (No Type Date): JP 88115436 A 19880512

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2623684	B2	8	G03G-009/097	Previous Publ. patent JP 2167565

Abstract (Basic): JP 2167565 A

Toner comprises at least thermoplastic resin, colourant and charge controlling agent contains a charge controlling resin (CCR) of formula (I) which is formed by copolymerisation between sulphonic gp. contg. acryl amide monomer, of which amt. of 1-20 wt% of the total components, and a vinyl monomer selected from styrene, acrylic ester, methacrylic ester and their mixt., where amt. of CCR is 0.1-10 pts. wt. and amt. of charge controlling agent (CCA) other than CCR is 0.1-10 pts. wt. based on 100 pts. of thermoplastic resin (where R1 = H or methyl; R2, R3 = H or 1-10C alkyl; m = integer 1-10).

USE/ADVANTAGE - The toner is charged quickly and its performance is stabilised giving copies of high density image and less fog. It is partic. favoured for a high speed (eg greater than 40 cm/sec) copier as it splashes less and causes less offsetting.

Dwg.0/0

Title Terms: NEGATIVE; CHARGE; TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; CONTAIN; CHARGE; CONTROL; RESIN; FORMING; COPOLYMERISE; SULPHONIC; GROUP; CONTAIN; ACRYL; AMIDE; MONOMER; POLYVINYL; MONOMER; POLYSTYRENE

Derwent Class: A14; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/097

International Patent Class (Additional): G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A04-C04; A04-D04A1; A04-F06E4; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0037 0203 0218 0231 0304 0306 3152 0495 0502 0642 2585 2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 04- 040 05- 055 056 074 075 076 077 079 081 086 27& 546 575
583 589 59& 609 658 659 688 725

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2623684号

(45) 発行日 平成9年(1997)6月25日

(84) 登録日 平成9年(1997)4月11日

(51) Int.Cl.⁹

G 0 3 G 9/097

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 4 6

請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-115436

(22) 出願日 昭和63年(1988)5月12日

(65) 公開番号 特開平2-167565

(43) 公開日 平成2年(1990)6月27日

(73) 特許権者 999999999

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13

号 大阪国際ビル

(72) 発明者 郡 俊太郎

大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社

内

(72) 発明者 福田 洋幸

大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社

内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

審査官 井上 彌一

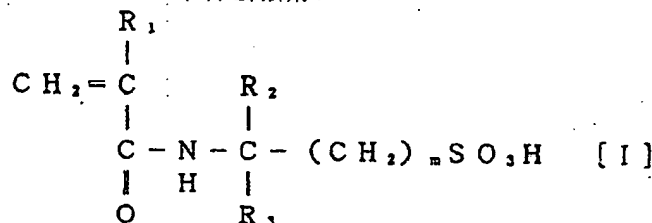
(56) 参考文献 特開 昭59-126545 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも熱可塑性樹脂、着色剤および荷電制御剤からなる負帯電性トナーにおいて、荷電制御剤*

*として荷電制御樹脂(CCR)を含んでなり、該荷電制御樹脂(CCR)が、下記一般式[I]



〔式中R₁は水素原子あるいはメチル基、R₂あるいはR₃は水素原子あるいは炭素数10以下のアルキル基、mは1～10の整数を表わす。〕

を有するスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーと

スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびそれらの混合物からなるグループから選択されるビニル系モノマーとを、スルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーがモノマー全量の1～20wt.%の混合割合

で共重合されたものであり、該荷電制御樹脂が熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1~10重量部含有されており、荷電制御樹脂以外の荷電制御剤(CCA)が熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1~10重量部含有されていることを特徴とする負帯電性トナー。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

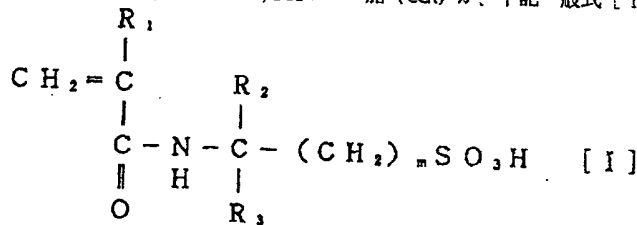
本発明は電子写真用トナーに関する。

従来技術およびその課題

近年電子写真複写機では一段と高速化が進んでいる。1分間にA-4サイズで50枚以上のものについては、光感度の面から、一般にセレンウム系或いはアモルファスシリコン系等の光導電性材料からなる感光体が用いられる。また、電子写真法を用いた高速プリンター(レーザービームプリンターなど)には積層型の有機感光体が用いられる。それらの感光体上に作像された静電潜像を静電吸引力により顕像化する現像剤としては高性能の負荷電性トナーが望まれている。

従来一般に負荷電性トナーは、トナーのバインダー樹脂中に負荷電性の良好な荷電制御剤及び着色剤を分散させている。トナーをシステム速度が中・低速用の現像剤として用いる場合には、従来の負荷電性荷電制御剤は樹脂との相溶性あるいは分散性に問題はあるものの、その添加はそれなりに意味のあるものであった。

しかし、システム速度が30cm/sec以上、特に40cm/sec*



〔式中R₁は水素原子あるいはメチル基、R₂あるいはR₃は水素原子あるいは炭素数10以下のアルキル基、mは1~10の整数を表す。〕

を有するスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーとスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびそれらの混合物からなるグループから選択されるビニル系モノマーとを、スルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーがモノマー全量の1~20wt.%の混合割合で共重合されたものであり、該荷電制御樹脂が熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1~10重量部含有されており、荷電制御樹脂以外の荷電制御剤(CCA)が熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1~10重量部含有されていることを特徴とする負帯電性トナーに関する。

本発明の負帯電性トナーは少なくとも熱可塑性樹脂、着色剤および荷電制御樹脂とからなり、本発明トナーは特に一般式〔I〕で表せるスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーとビニル系モノマーとの共重合物を荷電

*以上にもなる高速複写機では、現像器も高速で駆動し、現像器の攪拌や、現像スリーブの回転などが高速になる為、従来の低~中速トナーからなる現像剤をそのまま用いることはできない。

たとえば、現像スリーブの回転速度が早いので、遠心力などによりキャリアからトナーが飛散し、これが現像器回りを汚染し、さらにその汚染トナーがコピー上にトナーのボタ落ちなどになって現われたり、飛散したトナーが感光体上にカブリとなって現像されたりして画像品質が低下する。

間欠コピー時には、次第にトナー帯電量が上昇し、その結果画像濃度(ID)が低下するという問題を生ずる。

なお、本明細書においてシステム速度とは、感光体の周速をいう。

解決しようとする課題

本発明は上記したような問題点を解決し、高速複写にも適した負帯電性トナーを提供し、かつ高速複写をおこなっても帯電の立ち上がりとその安定性に優れ、飛散等が生じず、カブリ等のない良好な画像を形成できるトナーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は少なくとも熱可塑性樹脂、着色剤および荷電制御剤からなる負帯電性トナーにおいて、荷電制御剤として荷電制御樹脂(CCR)を含んでなり、該荷電制御樹脂(CCR)が、下記一般式〔I〕

制御樹脂(以下CCRという)として含有することを特徴とする。

一般式〔I〕で表わされるスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーの好ましい例は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(以下、AMPSという)、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が好ましく、特にAMPSが好ましい。

一般式〔I〕で表わされるスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーと共重合するビニル系モノマーとしては芳香族ビニル単量体としてスチレンなどが、また不飽和カルボン酸やそのエステルとしてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、アクリルアミドなど、およびそれらの混合物が例示できるが、不飽和結合を持つものであれば何でもよく、特に制限されることはない。特に、好ましい組み合わせとしてAMPSとスチレンとの共重合物、またはAMPSとスチレン、(メタ)アクリルエステルとの組み合わせが好ましい。

本発明に荷電制御剤として使用する共重合物は、上記した一般式〔I〕で表わされるスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーとビニル系モノマーとを重合開始触媒の存在下ラジカル共重合することにより得られる。

重合方法については、特に制限はなく公知のラジカル重合方法を適用すればよいが、例えばAMPSと共重合する場合は、それが水溶性であることから、溶液重合が適している。

重合開始触媒としてはアゾ系の触媒が良く、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスジメチルメトキシバレロニトリルなどが挙げられる。

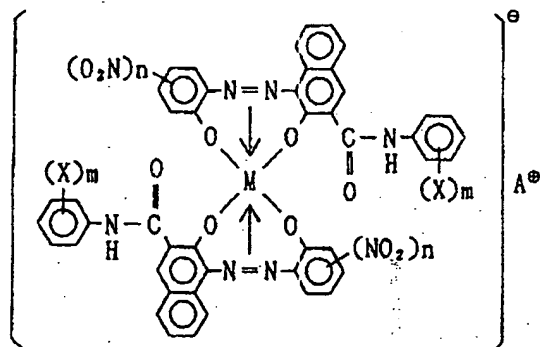
両モノマーの混合割合は一般式〔I〕で表わされるスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーが1wt%~20wt%、好ましくは2~19wt%、より好ましくは5~19wt%となるようにする。20wt%より多いとトナーの電気抵抗が低くなり、帯電量変化の経時変化が大きくなり、1wt%より少ないとトナー飛散が多く、耐刷後のカブリが多く使用に耐えない。

本発明のCCRの使用量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1~10重量部である。0.1重量部より少ないとトナー帯電の立ち上がりが悪く、トナー飛散が多く、トナーのボタ落ちなどが起こる。10重量部より多いとトナーの吸湿性が強くなり、帯電量の経時変化および減衰率が大きくなる。

本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、特に制限はない*

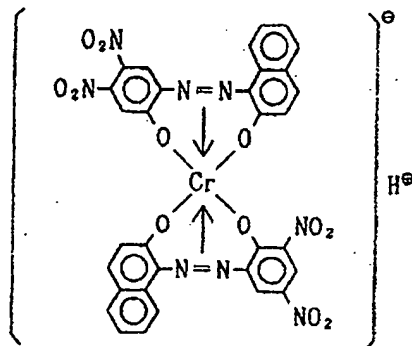
*が通常定着に十分な軟化点を有し、且つまた、保存安定性に十分なガラス転移点を持つものであれば何でも良い。本発明に適する熱可塑性樹脂の軟化点は本発明の効果を損なわない限りは、現像スピード、システムの機構上、低い軟化点を有する熱可塑性樹脂がよく、たとえばポリスチレンやスチレンとアクリルエステルまたはメタクリルエステルとの共重合樹脂、ビスフェノール型ジオール、ロジン型ジオール及びグリコールからなる群から選ばれた少なくとも1つのジオール成分と、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、などの芳香族ジカルボン酸、及びフタル酸、マレイン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種のジカルボン酸と、トリメリット酸から合成されるポリエステル樹脂などがあげられる。定着温度は選定した熱可塑性の軟化点を考慮して適宜選定すればよいが、高速定着性を達成するために、特に数平均分子量(Mn)は、2000~10000、さらに好ましくは2500~7000が好ましい。

荷電制御樹脂以外の荷電制御剤としては、種々のものが使用可能であるが、例えば含金属錯塩油溶性染料が好ましく、それはトナーに負荷電能を与える働きをし、ヒドロキシ置換ナフトエ酸およびそのアルキル誘導体、ヒドロキシ置換テトラヒドロナフトエ酸およびサリチル酸のアルキル誘導体等の金属錯塩化合物；あるいは一般式：

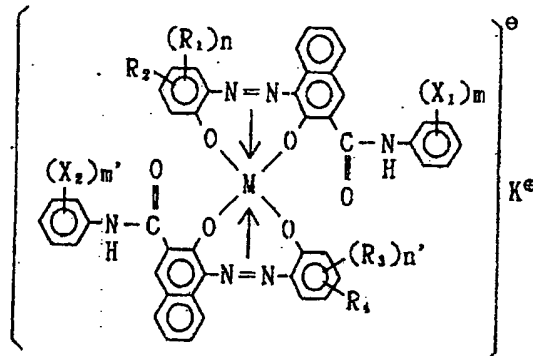


(式中、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、nは1または2、mは1~3の整数を表わし、Xは同じであっても異なってもよく、Mはクロムまたはコバルト原子を表わし、Aは水素、ナトリウム、カリウムまたはアンモニウムイオンを表わす。)

で表わされる金属錯塩化合物；式：



で表わされる金属錯塩化合物；および一般式：



(式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わす。 X_1 と X_2 は同じであっても異なってもよい； m および m' は 1~3 の整数を表わす； R_1 および R_3 はハロゲン原子を表わし、 R_1 と R_3 は同じであっても異なってもよい； n および n' は 1~3 の整数を表わし、 R_2 および R_4 は水素原子またはニトロ基を表わし、 M はクロムまたはコバルト原子を表わし、 K は水素ナトリウム、カリウムまたはアンモニウムイオンを表わす。)

で表わされる金属錯塩化合物を使用することができ、さらにサリチル酸やその誘導体と金属との錯塩なども使用することができるが、ここに挙げた含油溶性染料に限られることはない。

荷電制御樹脂以外の荷電制御剤は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.1~10 重量部使用する。0.1 重量部より少なく用いると、トナーに充分な帯電量を考えることができない。10 重量部より多く用いると、却って帯電量が低くなり、またトナーから遊離した荷電制御剤が感光体に付着し、フィルム現象が生じる。

本発明の負帯電性トナーにはさらに所望の色彩を呈する着色剤、さらに必要に応じて他の荷電制御剤を添加してもよい。

本発明に使用しうる着色剤としては、具体的には、黒色顔料としてはチャンネルブラック、ファーンズブラック等のカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック等；

黄色顔料としては黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエロー-S、ハンザーイエロー-G、ハンザーイエロー-10G、ベンジジンイエロー-G、ベンジジンイエロー-QR、キノリンイエローレーキ、パーマメントイエロー、NCG、タートラジンレーキ等；

橙色顔料としては赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマメントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、パルカシオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレ

ンジQ等；

赤色顔料としてはベンガラ、ガドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマメントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、カルシューム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B等；

紫色顔料としてはマンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等；

青色顔料としては紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダクレンブルーBC等；

緑色顔料としてはクロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナリイエローグリーンG等；

白色顔料としては亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等；

体質顔料としてはバライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等；

黄色着色剤としてはベンチジンイエロー、ハンザイエロー、クロモフタールイエロー等；を挙げることができる。

これらの着色剤は 1 種または 2 種以上混合して使用してもよく、いずれも無公害で高い着色力があれば有機、無機を問わず、これらに限定されるものではない。

本発明のトナーは、熱可塑性樹脂および上記種々の添加剤を、本明細書に記載している場合はその割合で、記載していない場合は公知の割合を参考に使用し、通常一般に行われているいわゆる粉砕法、メイン樹脂以外の原材料をモノマーに分散させ、該樹脂の重合時にトナー中にこれらを取り込んで作るいわゆる懸濁重合法、またスプレードライなどの装置を用いて作る造粒法などにより製造できるが、これらの方法に特に制限されるわけではない。なおトナーの平均粒子径は、5~20 μm の中から

任意に選ぶことができる。

本発明のトナーには更に必要に応じて他の添加剤、例えばワックス類等を添加してもよいし、また、定着性の改善の為に、各種の熱可塑性樹脂を本発明の効果を減少しない範囲内で用いてもよい。あるいは金属酸化物の超微粉末でトナーの表面処理が施されてもよい。

本発明のトナーは、例えば適当なキャリアと配合して2成分系現像剤とされ得る。キャリアとしては、カスケード現像方式を実施する場合、樹脂コートしたガラスビーズ、スチール球等が、磁気ブラシ現像方式を実施する場合、フェライト、微粉鉄、あるいは、いわゆるバインダ型キャリア等が用いられる。また、本発明のトナー自体を絶縁性磁性トナーとして製造し、これを1成分系現像剤として用いて磁気ブラシ現像方式を実施してもよい。

さらに、インプレッション現像方式やタッチダウン現像方式を実施する場合のトナーとして使用してもよい。

以下に実施例を挙げ本発明をさらに詳しく説明する。

荷電制御樹脂の製造例 (CCR1)

・スチレン	900g
・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS)	100g
・2-2'-アゾビスイソブチロニトリル	60g
・キシレン	1000g
・メタノール	50g

以上の材料を攪拌装置を備えた5ℓの4つ口フラスコに入れ、窒素を導入した後、80℃に昇温し5時間反応を進める。次に100℃に昇温し、反応を完了させた後、減圧加熱炉に入れキシレンおよびメタノールを脱溶剤する。

得られたスチレン-AMPSの共重合のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) による分子量は数平均分子量 (Mn) : 1,960、重量平均分子量 (Mw) : 7,120、示差走査熱量計 (DSC) によるガラス転移点 (Tg) : 92℃であった。

本製造例で得られた荷電制御樹脂をCCR1とする。

荷電制御樹脂の製造例 (CCR2)

・スチレン	700g
・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS)	100g
・n-ブチルメタクリレート	200g
・2-2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	60g
・キシレン	1000g
・メタノール	50g

以上の材料をCCR1と同様の合成法によりAMPSの共重合された荷電制御用の樹脂を得た。GPCによる分子量はMn: 2,890、Mw: 9,240であり、DSCによるTgは82℃であった。

本製造例で得られた荷電制御樹脂をCCR2とする。

荷電制御樹脂の製造例 (CCR3)

・スチレン	800g
・AMPS	200g
・2-2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	60g
・キシレン	1000g
・メタノール	50g

以上の材料をCCR1と同様の合成法によりAMPSの共重合された荷電制御用の樹脂を得た。GPCによる分子量はMn: 3,350、Mw: 8,920であり、DSCによるTgは92℃であった。

本製造例で得られた荷電制御樹脂をCCR3とする。

荷電制御樹脂の製造例 (CCR4)

・スチレン	750g
・AMPS	250g
・2-2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	60g
・キシレン	1000g
・メタノール	50g

以上の材料をCCR1と同様の合成法によりAMPSの共重合された荷電制御用の樹脂を得た。GPCによる分子量はMn: 3,130、Mw: 9,190であり、DSCによるTgは94℃であった。

本製造例で得られた荷電制御樹脂をCCR4とする。

トナー1の製造

・熱可塑性スチレンアクリル系樹脂	100重量部
Mn: 4,500 Mw: 197,800	
Tg: 60.5℃ 軟化点: 121℃	
酸価: 24.3	

・カーボンブラック	7重量部
MA# 100 (三菱化成工業社製)	

・オフセット防止用添加剤	4重量部
ビスコール660P (三洋化成工業社製・低分子量ポリプロピレン)	

・スピロブラックTRH	2重量部
保土谷化学工業社製 Cr含金油溶性染料	

・荷電制御樹脂 CCR1	2重量部
--------------	------

以上の材料を10ℓヘンシュルミキサーに入れ、2000rpmで2分間混合したあとPCM30 (ℓ/d: 32.5) で連続押出混練をした。次に返却したあと、2mmメッシュのフェザーミルで粗粉碎したあと、ジェット粉砕機で微粉碎し、気流式分級機で粗粉・微粉のカットをして、平均径11.2μmの粒子径を有すトナーを得た。このトナーの表面に疎水性シリカ (R-974、日本アエロジル株式会社製) を0.2%処理した。このようにして得られたトナーをトナー1とする。

トナー2の製造

・熱可塑性ポリエステル樹脂	100重量部
Mn: 5,200 Mw: 202,500	
酸価: 17.8 軟化点: 122℃	
Tg: 67℃	

・カーボンブラック	8重量部
-----------	------

MA# 8 (三菱化成工業社製)	
------------------	--

・オフセット防止用添加剤 4重量部
ビスコールTS200 (三洋化成工業社製・酸化型低分子量ポリプロピレン)

・ボントロン S-34 3重量部

オリエント化学工業社製 (Cr含金油溶性染料)

・荷電制御樹脂 CCR2 2重量部

以上の材料をトナー1の製造と同様の方法で平均径1.08 μ mの粒子径を有するトナーを得た。このようにして得られたトナーをトナー2とする。

なお、本トナーの製造に用いた熱可塑性ポリエステル樹脂は以下のように製造した。

・ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物

1100g

・テレフタル酸 410g

・無水トリメリット酸 45g

・キシレン 50g

以上の材料を3 ℓ の4つ口フラスコに入れ窒素気流中240℃で5時間反応させ、次に、270℃に昇温して、8時間反応させた。副生成した水は留去した。

トナー3の製造

・熱可塑性スチレン・アクリル系樹脂 100重量部

Mn:3,600 Mw:186,400

Tg:61.2℃ 軟化点124℃

・銅-フタロシアニン顔料 5重量部

#4920 (大田精化社製)

・オフセット防止用添加剤 4重量部

ビスコール550P (三洋化成工業社製)

・ボントロンE-84 3重量部

(オリエント化学工業社製、Cr含金染料)

・荷電制御樹脂 CCR1 2重量部

以上の材料をトナー1の製造と同様の方法で平均径1.6 μ mの粒子径を有するトナーを得た。このトナーの表面に疎水性シリカ (H-2000) (日本ヘキスト社製) を表面処理した。このようにして得られたトナーをトナー3とする。

トナー4～6の製造 (比較例)

トナー1、2、3のうち荷電制御樹脂CCR1またはCCR2を除いた原材料を用いて夫々トナーを得た。夫々の比較例のトナーの表面処理は実施例と同じ処理を施した。粒子径は次の通りであった。

比較例1 10.9 μ m……トナー4

比較例2 11.1 μ m……トナー5

比較例3 11.4 μ m……トナー6

トナー7および8の製造

トナー1の製造においてCCR1をCCR3、CCR4に夫々変えて他は全てトナー1の製造と同様の組成及び製法でトナー7、8を得た。

トナー7:11.2 μ m、トナー8:11.3 μ m

トナー9～17の製造

スピロンブラックTRH、荷電制御樹脂CCR1を下記の量

使用した以外は、トナー1の製造と同様にトナー9～17を製造した。

	スピロンブラック TRH(重量部)	荷電制御樹脂CCR1 (重量部)	平均径 (μ m)
トナー9	0.1	2	10.8
トナー10	10	2	11.2
トナー11	0.05	2	10.9
トナー12	15	2	11.0
トナー13	2	0.1	11.1
トナー14	2	10	11.4
トナー15	2	0.05	11.3
トナー16	2	15	11.1
トナー17	4	—	11.3

トナー18の製造 (比較例)

荷電制御剤スピロンブラックTRHを除いた以外は、トナー1の製造と総て同じ組成および製法でトナー18を得た。

得られたトナー18の平均径は11.3 μ mであった。

トナー19の製造

熱可塑性スチレン-アクリル系樹脂を次の物性値; Mn:

12,000、Mw:178,400、

Tg:62.3℃、軟化点:126、

酸価:26.2、

のものを使用した以外は、トナー1の製造と総て同じ組成および製法でトナー19を得た。

得られたトナー19の平均径10.9 μ mであった。

トナー20の製造

・トナー1の製造に用いた熱可塑性系樹脂 100重量部

・カーボンブラック 7重量部

MA#100 (三菱化成工業社製)

・オフセット防止用添加剤 4重量部

ビスコール660P (三洋化成工業社製・低分子量ポリプロピレン)

・ボントロンS-40 2重量部

オリエント化学工業社製

・荷電制御樹脂 CCR1 10重量部

以上をトナー1と同様にしてトナー11を得た。得られたトナーの平均径は11.2 μ mであった。

キャリアIの製造

・スチレン-アクリル系樹脂 100重量部

(ブライオライトACL;グッドイヤー社製)、

マビコブラックBL-500 200重量部

(四三酸化鉄;チタン工業社製)

・カーボンブラックMA#8 5重量部

(三菱化成工業社製)

以上の材料を三本ロールにて溶解、混練し、固化後粉碎、分級して平均粒径35 μ mの磁性キャリアIを得た。

キャリアIIの調製

・ポリエステル樹脂 100重量部

(トナー2の製造使用した樹脂)

・Zn系フェライト

(σm:680e;Hc:135emu/g)

(平均粒子径0.7μm)

・カーボンブラック MA#8

500重量部

4重量部

以上を10ℓヘンシェルミキサーで混合した後押出機PC H30 (ℓ/d32.5)で溶融混練し、冷却固化後粉碎分級して平均55μmの磁性キャリアIIを得た。

トナーの評価

トナー1〜20、およびキャリアIまたはIIを組み合わせて現像剤を調製し、以下に記載した評価を行った。結果は表1に示した。

①帯電量測定

前記マイクロキャリアI、IIにトナー1〜20の計20サンプルを10wt%のトナー濃度にして、100ccのポリ瓶に60gを入れ、毎分120rpmの架台に乗せ、3分、10分、30分間の各々の帯電量(Qf)を求めた。

②飛散量測定

またキャリアIIとトナー濃度を20wt%にし、3分混合後の飛散量を、下記の装置を使用して求めた。

*

$$\text{減衰量}(\%) = \frac{Qf(30分) - Qf(35^\circ\text{C} - 85\% - 3\text{days})}{Qf(30分)} \times 100$$

④画像評価

キャリアIIとトナー1〜20を夫々7wt%のトナー濃度になるように1ℓのポリ瓶に入れ、ボールミル架台のせ10Hr、120rpmで現像剤を調製する。この現像剤をミノルタカメラ社製EP870Kに入れ10K枚の耐刷テストをし、カブリの有無を評価し、以下のようにランク付した。

*

* マグネットとその回りにスリーブを有するマグネットローラーの上に、上記のトナー濃度20wt%の現像剤を10gセットし、マグネットを毎分1000rpm(高速現像のシステム速度45cm/sec)に回転したとき、飛散するトナーを柴田化学社製デジタル粉塵計を用いて1分間計測した値を表1中飛散量①の欄に記した。また通常のシステム速度20cm/secの飛散量を表1中の飛散量②の欄に比較として記した。

500cpm以下の場合実用的に使用可能な飛散量で実用機の中にあっても、飛散によるトラブルはほとんど見られないが、500cpm以上、特に1000cpmを越え、飛散がひどく、現像装置周辺を汚したり、カブリ発生 of トラブルの原因となる。

③耐湿経時後の帯電量減衰量

帯電量を測定した(30分間混合攪拌した際の帯電量:Qf(30分)、現像剤を35°C、85%の環境下に瓶の蓋を開いて、3日間放置した後の帯電量(Qf(35°C-85%-3days))を測定し、下記の式で減衰量を求めた。

※5 カブリは全くなし。

4 カブリはわずかに認められる。

3 カブリ若干認められるが実用上問題なし。

2 カブリ多し。

1 カブリ非常に多し。

表

I

トナー	キャリアI			キャリアII			帯電量減衰率 (%)	飛散量① (cpm)	飛散量② (cpm)	画像評価	初期 I.D.	10K後 I.D.
	3分	10分	30分	3分	10分	30分						
1	-12	-13	-14	-13	-14	-14	8	245	121	5	1.46	1.43
2	-14	-16	-17	-15	-16	-16	15	187	103	4	1.51	1.52
3	-11	-12	-13	-12	-14	-14	11	359	145	4	1.23*	1.18*
4	-6	-10	-12	-6	-11	-13	24	2430	658	2	1.44	1.26
5	-4	-9	-13	-5	-10	-15	31	2849	727	1	1.50	1.30
6	-4	-8	-11	-5	-9	-13	28	2381	896	1	1.24*	0.98*
7	-14	-15	-17	-15	-16	-17	15	336	133	4	1.43	1.40
8	-13	-12	-11	-14	-12	-11	46	1283	496	1	1.55	1.20
9	-11	-12	-13	-11	-13	-14	12	567	181	4	1.56	1.46
10	-12	-14	-15	-13	-14	-16	14	246	125	5	1.48	1.45
11	-7	-8	-9	-6	-7	-8	21	2165	758	1	1.42	0.81
12	-9	-8	-7	-8	-7	-7	52	2843	825	1	1.38	0.82
13	-14	-15	-16	-14	-16	-16	18	708	215	4	1.44	1.38
14	-15	-15	-17	-16	-16	-16	9	215	114	5	1.42	1.40

トナー	キャリアⅠ			キャリアⅡ			帯電量減衰率 (%)	飛散量① (cpm)	飛散量② (cpm)	画像評価	初期 I.D.	10K後 I.D.
	3分	10分	30分	3分	10分	30分						
15	-5	-9	-12	-6	-8	-13	38	1927	786	1	1.48	1.02
16	-12	-13	-16	-13	-14	-15	57	405	148	2	1.42	1.00
17	-11	-12	-15	-12	-13	-16	42	2413	633	1	1.38	0.98
18	-4	-5	-5	-4	-6	-5	26	3241	986	1	1.38	0.65
19	-12	-12	-13	-13	-14	-14	13	356	92	3	1.23**	1.18**
20	-14	-15	-17	-15	-16	-16	12	247	88	5	1.48	1.39

* 赤フィルターをつけて測定

** 高温オフセットが発生した

I.D.はサクラ反射濃度計(モデルPO-A-60)を使用し測定した。

表1からわかるように、AMPSの添加量が20wt%を超えるとトナー自身の電気抵抗が低くなるので帯電電荷のリークが起こり、むしろ帯電量は攪拌時間を長くしても上昇せず、低下する。また帯電量の経時変化も46%と大きくなり、実用的でない。また、飛散量からも判るように、通常のシステム速度ではほとんど差がでていないが、高速現像システムでは飛散が大きくなりカブリが発生して使用できなくなる。これはAMPSを用いたCCRを添

加することにより帯電量の立ち上がりが良くなり、分布が狭くなった為であろうと考えられる。

発明の効果

本発明のトナーは帯電の立ち上がりおよびその安定性に選れ、カブリおよび濃度に優れた良好な画像を提供でき、特に高速現像システムにおいて、トナーの飛散等が生じず、オフセット等のない良好な画像を提供できる。